УДК 666.6, 544.016.2
DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-6-13

Р.Т. Ергалиев[1], В.С. Корзанов[2], М.П. Красновских[2]

[1]ООО «МИП "Лаборатория базальтового стекла"», Пермь, Россия

[2]Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТА

Исследование термического поведения двухкомпонентных порошковых смесей базальта со стеклом, $CaCO_3$, FeO, MnO_2 и $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ проведено методом дифференциальной сканирующей калориметрии, совмещенной с термогравиметрическим анализом. Термограммы регистрируют удаление из базальта химически связанной воды, его постепенное размягчение, а в случаях с $CaCO_3$ и $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ аномально низкие температуры разложения карбонатов. В смесях, содержащих стекло и FeO, тепловых или термогравиметрических признаков реакций не обнаружено. На термограмме смеси с MnO_2 к характерному для базальта поведению добавляется термолиз диоксида марганца

Ключевые слова: базальт; дифференциальная сканирующая калориметрия; термогравиметрия

R.T. Ergaliyev[1], V.S. Korzanov[2], M.P. Krasnovskikh[2]

[1] LLC «MIP "Laboratory of basalt glass"», Perm, Russia

[2]Perm State University, Perm, Russia

THERMAL BEHAVIOR OF MIXTURES ON THE BASIS OF BASALT

The study of the thermal behavior of two-component powder mixtures of basalt with glass, $CaCO_3$, FeO, MnO_2 and $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ was carried out by differential scanning calorimetry combined with thermogravimetric analysis. Thermograms record removal of chemically bound water from basalt, its gradual softening, and in cases with $CaCO_3$ and $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ abnormally low decomposition temperatures of carbonates. No thermal or thermogravimetric signs of reactions were found in the mixtures containing glass and FeO. Thermogram of the mixture with MnO_2 to the characteristic behavior of basalt is added thermolysis of manganese dioxide

Keywords: basalt; differential scanning calorimetry; thermogravimetry

© Ергалиев Р.Т., Корзанов В.С., Красновских М.П., 2019

Распространенность природных источников базальта и его ценные качества, такие как прочность, твердость, устойчивость к воздействию метеорологических условий, агрессивных сред, микроорганизмов и эстетичный вид обусловили значительное потребление изделий из этого минерала строительной отраслью. Из базальта производят теплозвукоизоляционные материалы, брусчатку и облицовочную плиту, наполнитель асфальта и бетона [1, 2]. Увеличивается потребление полученных из базальта нитей, волокон, тканей для производства композитных армирующих материалов и базальтопластиков [3,4], фильтрующих материалов и кислотоупорных порошков химической промышленностью.

В процессе переработки базальта возникают задачи, связанные с утилизацией отходов [1] и ухудшением качества продукта при изменении химического состава сырья. Одним из направлений комплексного решения указанных задач можно рассматривать комбинирование отходов производства изделий из базальта с добавками, позволяющими получить материалы, обладающие полезными свойствами [4].

В качестве объектов исследования выбраны измельченный базальт Надеждинского месторождения (Пермский край) и его смеси с порошками бутылочного стекла, $CaCO_3$, FeO, MnO_2 и $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$

Исходная базальтовая крошка размалывалась, полученный порошок просеивался через набор сит. Фракция с размером частиц менее 0,16 мм отбиралась для подготовки образцов, более крупные фракции подвергались повторному помолу.

Термическому исследованию подвергались базальт и его смеси с выбранными веществами в соотношении 75 : 25 мас.% соответственно. Смеси перетирались до однородного состояния. Одна часть смесей подвергалась термическому анализу, из другой готовились образцы для оценки происходящих при высоких температурах изменений.

Химические составы образцов базальта, полученные методом рентгенофлуоресцентного анализа, представлены в табл. 1.

Таблица

Химический состав образцов базальта, %

Оксид	Образец 1					Образец 2			
	Исходная проба (0-10 мм)	Измельченная проба (0-0,2 мм)	Фракции истертой пробы, мм			Измельченная проба (0-0,2 мм)	Фракции истертой пробы, мм		
			более 0,1	0,1-0,05	менее 0,05		более 0,1	0,1-0,05	менее 0,05
SiO_2	50,51	48,05	46,1	46,21	48,63	47,89	47,86	47,46	47,84
Al_2O_3	12,94	13,59	11,01	11,88	13,97	13,58	11,36	12,34	13,69
$Fe_2O_{3общ.}$	14,46	14,05	10,64	12,1	14,85	14,05	9,88	11,64	14,23
CaO	5,79	6,79	12,71	10,67	6,74	6,87	13,00	10,49	6,62
MgO	3,28	4,84	6,37	6,57	5,07	4,87	5,60	5,45	4,83
Na_2O	3,67	3,65	2,74	3,21	3,71	3,65	2,64	3,12	3,66
TiO_2	2,95	2,48	2,68	3,41	2,52	2,49	2,45	3,06	2,44
K_2O	1,74	1,88	1,1	1,32	1,97	1,88	1,13	1,37	1,92
MnO	0,18	0,24	0,23	0,23	0,24	0,23	0,27	0,25	0,24
P_2O_5	0,43	0,45	0,37	0,41	0,47	0,45	0,27	0,32	0,46
SO_3	0,23	0,46	0,92	0,19	0,44	0,45	0,99	0,40	0,43
ППП*	2,57	3,51	5,29	4,89	3,66	3,49	4,21	3,92	3,41
Сумма	98,75	99,99	100,16	101,09	102,27	99,9	99,66	99,82	99,77

*ППП – потери при прокаливании

Результаты термического анализа

Исследование проводилось на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1, производства NETZSCH в атмосфере воздуха. При анализе газовых продуктов на масс-спектрометре QMS 303 CF Aeolos того же производителя. Обработку полученных результатов осуществляли на соответству-

ющем приборам программном обеспечении. Скорость нагревания исследуемых образцов составляла 20º/мин.

На термограмме базальта (рис. 1), выбранного в качестве основы исследуемых составов, при температуре около 570ºС на кривой ДСК регистрируется слабый эндотермический эффект, совпадающий со снижением массы образца. Пик на дифференциальной термогравиметрической кривой показывает, что максимальная скорость убыли массы достигается при 566,6ºС. Потеря массы связана с удалением химически связанной воды, что подтверждается данными масс-спектрометрического анализа, регистрирующего пик на кривой ионного тока с m/z=18 .

Дальнейшее монотонное убывание массы образца (ТГ-зависимость) и смещение кривой ДСК в эндотермическую область, заметно возрастающее выше 900ºС, свидетельствует о постепенном размягчении базальта и переходе его в вязкотекучее состояние. Следует отметить, что нагревание базальта выше 700ºС позволяет удалить большую часть связанной воды без расплавления основы.

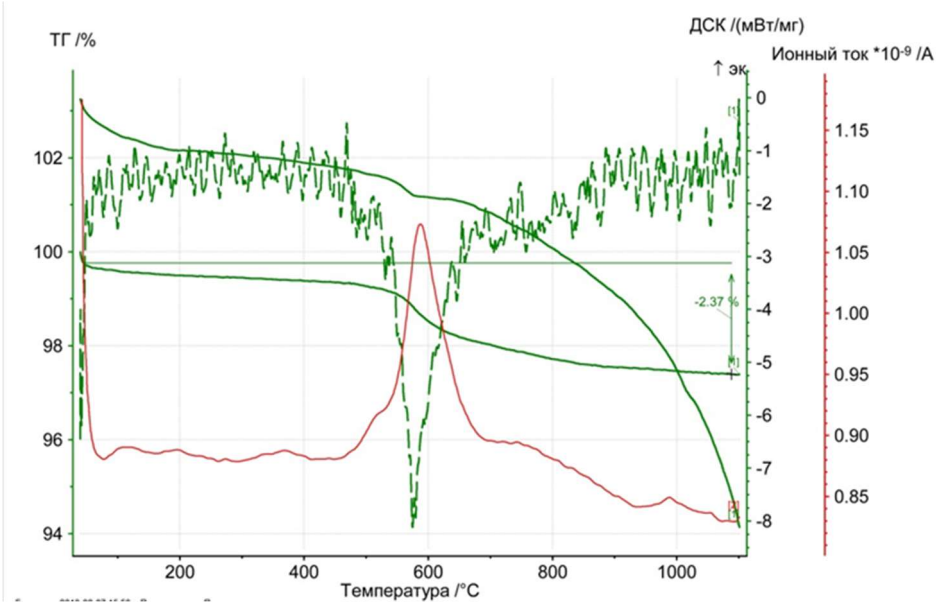


Рис. 1. Термограмма базальта

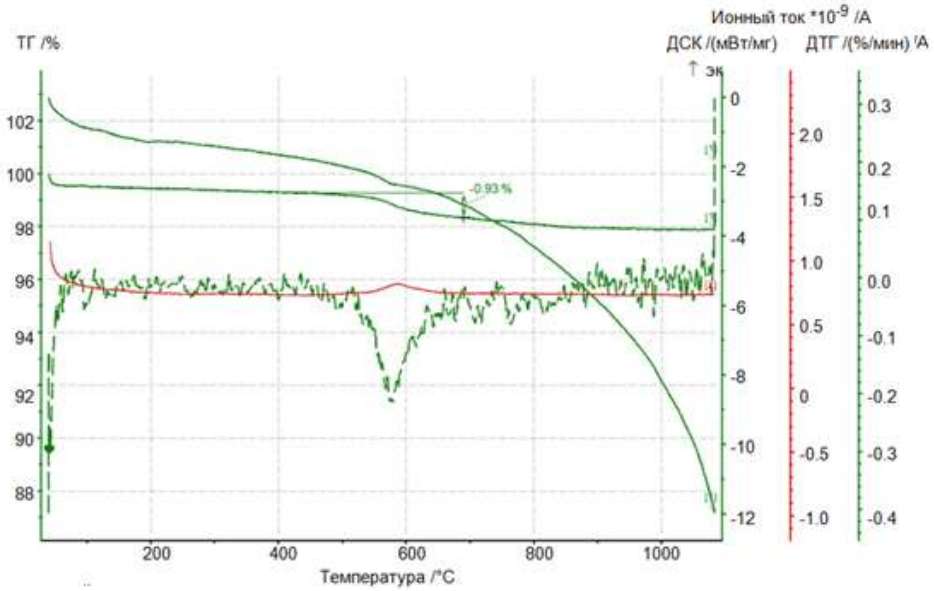


Рис. 2. Термограмма состава базальт–стекло

На термограмме смеси базальт–стекло (рис. 2) воспроизводятся термические характеристики базальта. Признаков химического взаимодействия нет.

На термограмме смеси базальт–$CaCO_3$ (рис. 3), кроме характерного для базальта выхода воды при температурах 570–640ºС, регистрируется разложение карбоната кальция при аномально низких температурах 650–850ºС [5], сопровождающееся эндотермическим эффектом и выделением, по данным масс-спектрометрического исследования, углекислого газа (m/z=44). Низкая температура разложения карбоната кальция объясняется образованием силиката по схеме

$$CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 + CO_2\uparrow.$$

Рассчитанная потеря массы за счет углекислого газа составляет 11 %, что согласуется с практической потерей массы 11,4 %.

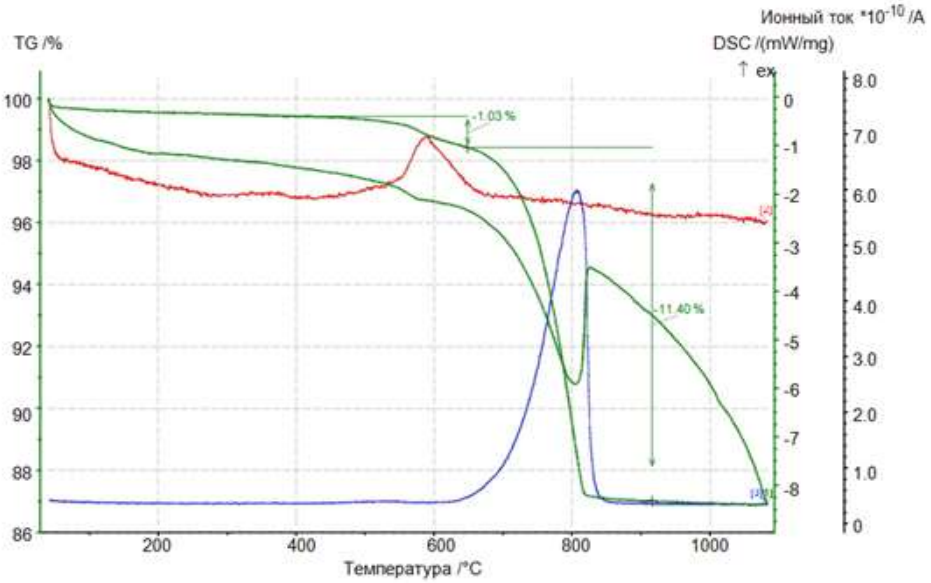


Рис. 3. Термограмма состава базальт-$CaCO_3$

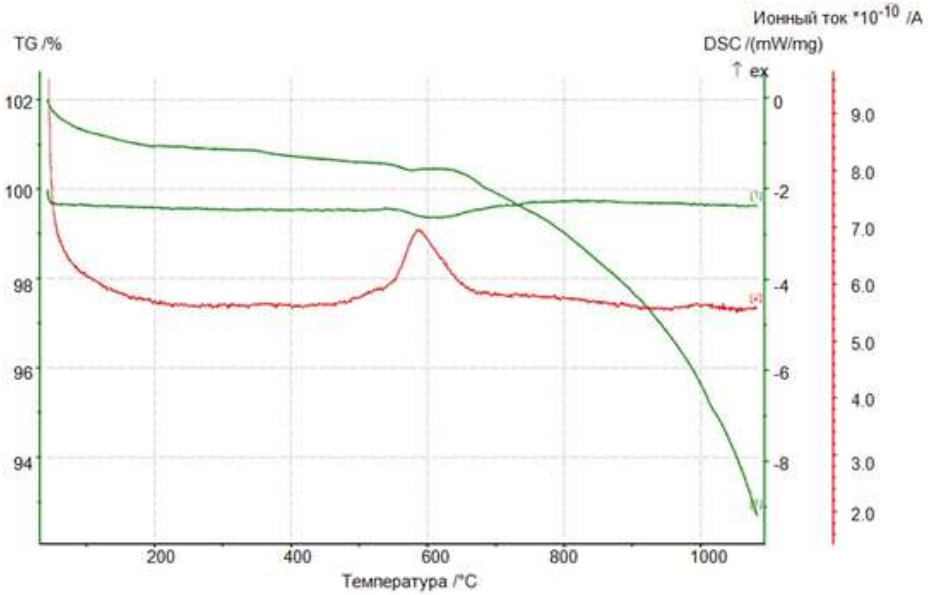


Рис. 4. Термограмма состава базальт-FeO

Термограмма смеси базальт–FeO (рис. 4) повторяет термограмму базальта, что указывает на отсутствие признаков взаимодействия между компонентами и каких-либо превращений самого оксида железа.

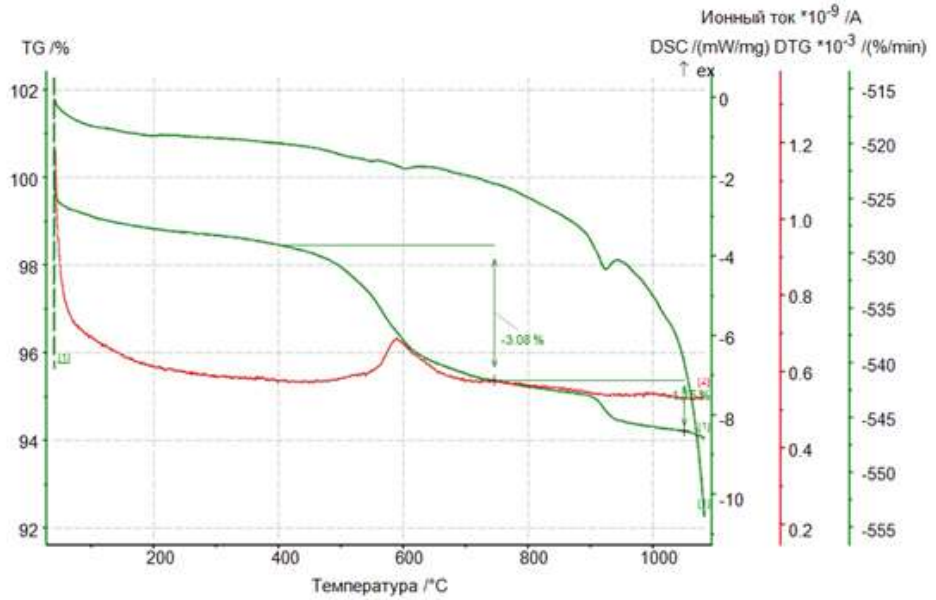


Рис. 5. Термограмма базальт–MnO_2

Термограмма смеси базальт–MnO_2 (рис. 5) показывает, что на эффекты, характерные для базальта, накладывается последовательное разложение диоксида марганца, о чем свидетельствует бóльшая убыль массы, чем у базальта в интервале 400–750ºС (см. рис. 1) и наличие второй ступени на ТГ-кривой, дополняющееся эндотермическим эффектом при достижении 900ºС. Исходя из литературных данных [5], согласующихся с проведенными исследованиями [6], на первой стадии, параллельно с термолизом базальта, диоксид марганца разлагается до оксида марганца (III) по схеме

$$4MnO_2 \rightarrow 2Mn_2O_3 + O_2\uparrow.$$

На второй – выше 900ºС разлагается уже оксид марганца (III):

$$6Mn_2O_3 \rightarrow 4Mn_3O_4 + O_2\uparrow.$$

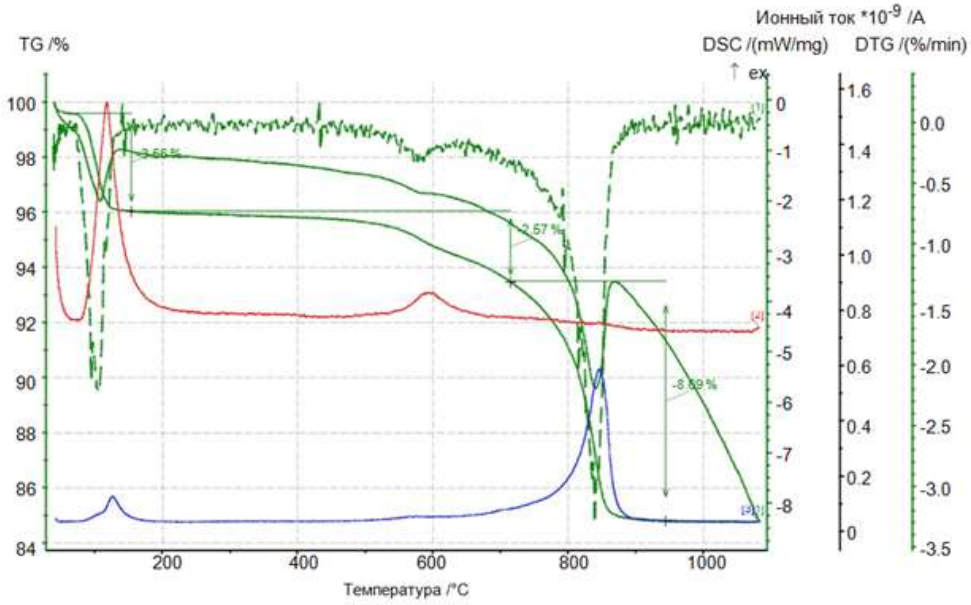


Рис. 6. Термограмма смеси базальт–$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$

При термическом воздействии на смесь базальт–$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (рис. 6) до 150ºС происходит удаление кристаллизационной воды карбоната натрия. После воспроизведения термических эффектов, характерных для базальта, происходит разложение самого карбоната натрия в интервале 750–880ºС с регистрацией выделения углекислого газа и значительного эндотермического эффекта, после чего

наблюдается участок стабилизации массы, при резком снижении кривой ДСК, что указывает на образование силиката и его расплавление.

Низкое значение температуры разложения карбоната натрия относительно справочных данных [5], как и в случае с карбонатом кальция, свидетельствует о его взаимодействии с диоксидом кремния в составе базальта по схеме

$$Na_2CO_3 + SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow.$$

Появление силиката натрия ускоряет процесс перехода базальта в жидкое состояние.

Образцы базальта и его смесей после термического воздействия

Подготовка образцов заключалась в увлажнении порошков базальта и его смесей, доведенных перетиранием до однородного состояния, формовании цилиндров и дальнейшем их высушивании при комнатной температуре в течение суток.

Подготовленные для спекания образцы помещались в муфельную печь, нагревались в течение 1,5 часа до 1100ºС, выдерживались при этой температуре 20 мин и оставались в печи до полного остывания.

После термического воздействия визуально оценивали произошедшие изменения и состояние образцов.

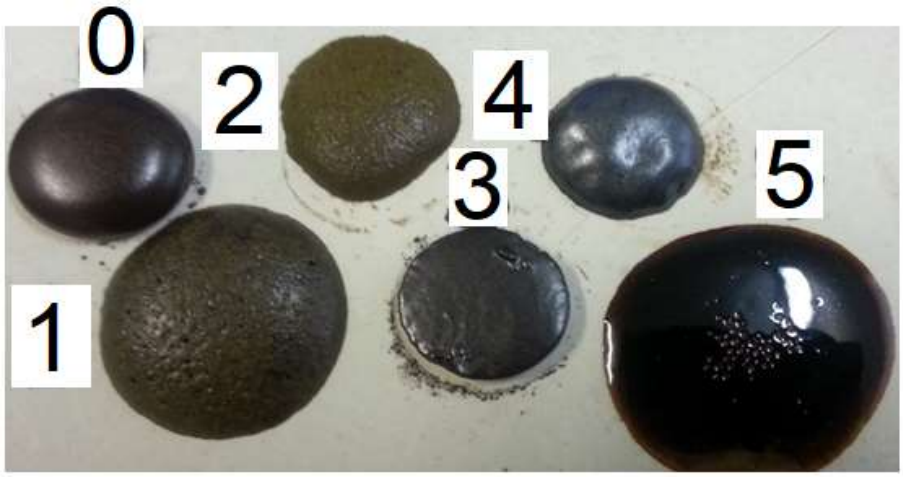


Рис. 7. Образцы базальта (0) и его смесей со стеклом (1), $CaCO_3$ (2), FeO (3), MnO_2 (4) и $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (5) после термического воздействия

В результате термического воздействия на образцы обнаружено (рис. 7):

Образец 0 (базальт) – происходит расплавление; вспенивания и растекания не наблюдается, свойства образца свидетельствуют о возможности использования данного базальта для изготовления литых изделий;

Образец 1 (базальт–стекло) − наблюдается сильное вспенивание, растекание, что позволяет использовать состав при производстве вспененных силикатных материалов;

Образец 2 (базальт–$CaCO_3$) – происходит вспенивание и растекание, но в меньшей степени, чем у предыдущего состава;

Образец 3 (базальт–FeO) − спекается, сохраняя форму, растекания не происходит, пригоден для получения неплавленого флюса;

Образец 4 (базальт–MnO_2) –расплавляется без растекания, может быть использован при производстве плавленого флюса с легирующим компонентом [6, 7, 8];

Образец 5 (базальт–$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) – незначительное вспенивание и растекание подтверждает синтез силиката натрия, образующего с базальтом стекло, которое можно использовать в процессе производства непрерывного волокна [9].

Выводы

Исследование термического поведения смесей на основе базальта позволили прийти к выводам:

1) базальт Надеждинского месторождения пригоден для производства литых изделий;

2) смеси базальта со стеклом и карбонатом кальция являются перспективным сырьем для производства вспененных материалов, устойчивых к воздействию влаги, агрессивных сред и микроорганизмов;

3) смеси базальта с оксидами железа и марганца могут быть использованы при производстве флюсов для сваривания стальных изделий;

4) смесь базальта с карбонатом натрия при прокаливании образует легкоплавкое стекло, что позволяет использовать подобные составы в производстве волокнистых и тканых материалов.

Библиографический список

1. *Аблесимов Н.Е., Земцов А.Н.* Релаксационные эффекты в неравновесных конденсированных системах. Базальты: от извержения до волокна. М.: ИТиГ ДВО РАН, 2010. 400 с.
2. *Гущин А.И., Романовская М.А., Стафеев А.Н., Талицкий А.Г.* Практическое руководство по общей геологии: учеб. пособие. М.: Академия, 2007. С.70-84.
3. *Татаринцева О.С.* Физико-химические и технологические основы переработки минерального сырья в базальтоволокнистые материалы различного назначения. Диссертация доктора технических наук: 05.02.01 Место защиты: ГОУВПО "Алтайский государственный технический университет". Барнаул, 2005. 245 с.
4. *Татаринцева О.С. Зимин Д.Е., Ходакова Н.Н.,* Исследование влияния агрессивных сред на прочностные характеристики волокон в зависимости от их химического состава: сб. докл. III Всерос. конф. молодых ученых «Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии», Томск, изд-во Института оптики и атмосферы СО РАН, 2006. С. 345–348.
5. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006. С. 89, 137.
6. *Ергалиев Р.Т., Корзанов В.С., Красновских М.П., Лущиков А.А.* Исследование термолиза ацетата, оксалата, формиата и диоксида марганца // Вестник Пермского университета. Серия Химия. Т. 7, вып. 2, 2017. С. 152–158.
7. *Корзанов В.С., Лущиков А.А.* Получение сварочного флюса на основе базальтовых порошков // Современные аспекты химии: материалы IV молодежной школы-конференции ПГНИУ, Пермь, 2017. С. 82–83.
8. ГОСТ Р 52222-2004 Флюсы сварочные плавленые для автоматической сварки. Технические условия (с поправкой).
9. *Демешкин А.Г., Шваб А.А.* Экспериментальное исследование механических свойств непрерывного базальтового волокна применительно к производству композитных материалов // Вести Самарского государственного технического университета. Серия физико-математические науки. 2011. № 3(24). С. 185–188.

References

1. Ablesimov N.E., Zemtsov A.N. (2010), Relaksatsionnye effekty v neravnovesnykh kondensirovannykh sistemakh. Bazalty: ot izverzhenija do volokna [Relaxation effects in nonequilibrium condensed systems. Basalts from the eruption to the fiber]. Moscow, Itig Feb RAS. 400 p. (In Russ.).
2. Guschin A.I., Romanovskaya M.A., Stafeev A.N., Talitskiy A.G. (2007) Prakticheskoe rukovodstvo po obschey geologii. Uchebnoe posobie. [A Practical guide to General Geology. Textbook]. M.: Academ. pp. 70-84. (In Russ.).
3. Tatarintseva O.S. (2005), Phisiko-khimitcheskie i tekhnologicheskie osnovy pererabotki mineralnogo syr′ja v basaltovoloknistye materialy razlitchnogo naznatchenija [Physico-chemical and technological bases of processing of mineral raw materials into basalt fiber materials for various purposes] Dissertation of doctor of technical Sciences: 05.02.01 place of defense: "Altai state technical University". Barnaul. 245 p.
4. Tatarintseva O. S., Zimin D. E., Khodakova N. N. (2006), Issledovanie vlijanija agressivnykch sred na prochnostnye kcharakteristiki volokon v zavisimosti ot ikch kchimicheskogo sostava [A study of the influence of corrosive media on the strength characteristics of the fibres depending on their chemical composition]. Sb. Dokl. III vseros. Conf. young scientists "Fundamental problems of new technologies in the 3rd Millennium", Tomsk, Institute of optics and atmosphere, SB RAS,. pp. 345-348.
5. Lidin R.A., Andreeva L.L., Molochko V.A. (2006), Inorganic substances Constants: reference book. M.: Drofa,. P. 89, 137.
6. Ergaliyev T.R., Korsanov V.S., Krasnovskikh, M.P., Lushchykov A.A. (2017), Issledovanie

termoliza atsetata, oksalata, formiata i dioksida margantsa [Study of the thermolysis of acetate, oxalate, formate and manganese dioxide] Vestnik of Perm University. Series "Chemistry". T. 7. Vol. 2. pp. 152-158.
7. Korsanov V.S., Lushchykov A.A. (2017), Polutchenie svarotchnogo phlusa na osnove basaltovykch poroschkov [Production of welding flux on the basis of basalt powders] Modern aspects of chemistry: proceedings of the IV young scientists school-conference, Perm state University, Perm, pp. 82-83.
8. GOST R 52222-2004 fusion welding Fluxes for automatic welding. Technical conditions (Corrected).
9. Demeshkin A.G., Schwab, A.A. (2011), Eksperimentalnoe issledovanie mekchanitcheskikch svoystv nepreryvnogo basaltovogo volokna primenitelno k proizvodstvu kompozitnykch materialov [Experimental study of the mechanical properties of continuous basalt fibre relating to composit materials manufacture] News of the Samara state technical University. Series of physical and mathematical Sciences. № 3 (24).

Об авторах

Ергалиев Рауль Таскалиевич,
директор ООО «МИП "Лаборатория базальтового стекла"»,
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
ckk54@mail.ru

Корзанов Вячеслав Сергеевич,
кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
KOR494@yandex.ru

Красновских Марина Павловна,
заведующий лабораторией термических методов анализа кафедры неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
krasnovskih@yandex.ru

About the authors

Ergaliev Raul Taskaliyevich
Director
LLC «MIP"Laboratory of basalt glass"»,
614990, Bukireva st., 15, Perm, Russia
ckk54@mail.ru

Korzanov Vyacheslav Sergeevich
Candidate of chemical sciences, associate professor Department of Inorganic Chemistry, Chemical Technology and Technosphere Security
Perm State University,
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
KOR494@yandex.ru

Krasnovskikh Marina Pavlovna
Head of thermal analysis laboratory
Department of Inorganic Chemistry, Chemical Technology and Technosphere Security
Perm State University,
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
krasnovskih@yandex.ru

Информация для цитирования

Ергалиев Р.Т., Корзанов В.С., Красновских М.П. Термическое поведение смесей на основе базальта // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 1. С. 6–13. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-6-13.

Ergaliev R.T., Korzanov V.S., Krasnovskikh M.P. Termicheskoe povedenie smesei na osnove bazalta [Thermal behavior of mixtures on the basis of basalt] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 1. P. 6–13 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-1-6-13.